

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-35590
(P2004-35590A)

(43) 公開日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int. Cl.⁷
C09J 171/02
C09J 143/04
C09J 175/00
C09J 183/04

F I
C09J 171/02
C09J 143/04
C09J 175/00
C09J 183/04

テーマコード(参考)
4J040

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2002-190471 (P2002-190471)	(71) 出願人	000105648 コニシ株式会社 大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号
(22) 出願日	平成14年6月28日 (2002.6.28)	(74) 代理人	100108693 弁理士 鳴井 義夫
		(74) 代理人	100103436 弁理士 武井 英夫
		(72) 発明者	野村 幸弘 埼玉県さいたま市西堀5-3-35 コニシ株式会社浦和研究所内
		(72) 発明者	佐藤 慎一 埼玉県さいたま市西堀5-3-35 コニシ株式会社浦和研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シリコーン樹脂系コンタクト型接着剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】タック発現までの時間が短く、タック発現直後の接着強さが大きく、タックレンジが長く、貼り合わせ可能時間が長いシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤を提供する。

【解決手段】主鎖がオキシアルキレン重合体で、その分子末端に架橋可能な反応性珪素基と、分子中に置換尿素結合を有するシリル化ウレタン系樹脂(A)と、(イ)架橋可能な反応性珪素基を有し、分子鎖が(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体と、(ロ)架橋可能な反応性珪素基を有するオキシアルキレン重合体からなる湿気硬化性樹脂(B)とを含有するシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤であり、その配合割合が重量比でシリル化ウレタン系樹脂(A) : 湿気硬化性樹脂(B) = 5 : 95~80 : 20であることを特徴とするシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】

主鎖がオキシアルキレン重合体であり、その分子末端に架橋可能な反応性珪素基を、分子中に置換尿素結合を有し、かつその架橋可能な反応性珪素基の20%以上が加水分解性基を3個有する架橋可能な反応性珪素基であるシリル化ウレタン系樹脂(A)、

(イ) 架橋可能な反応性珪素基を有し、分子鎖が実質的に(i) 炭素数1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位と(ii) 炭素数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とからなる共重合体、及び

(ロ) 架橋可能な反応性珪素基を有するオキシアルキレン重合体からなる湿気硬化性樹脂(B)、
を含有するシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤であり、且つ

その配合割合が質量比でシリル化ウレタン系樹脂

(A) : 湿気硬化性樹脂(B) = 5 : 95~80 : 20
であることを特徴とするシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコーン樹脂系コンタクト型接着剤に関し、より詳細には、貼り合わせる被着材の両面に該接着剤を塗布し、オープンタイムをとりタックが発現した後に貼り合わせるコンタクト型接着に好適なシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

被着体の両面に接着剤を塗布し、所定のオープンタイム経過後貼り合わせるコンタクト型接着方法は、貼り合わせ直後から優れたおさまり強度を発現し、仮押さえの必要がない。又、このコンタクト型接着方法は、1液型接着剤を用いた非多孔質材料同志の貼り合わせにおいて特に有効である。このようなコンタクト型接着に用いる1液型接着剤としては、古くから溶剤型ゴム系接着剤が知られている。しかしながら、この溶剤型ゴム系接着剤は、溶剤による人体への毒性の問題や火災の問題がある。そこで、溶剤を用いない分子内に架橋可能な反応性珪素基を有する高分子化合物を用いた湿気硬化型コンタクト型接着剤が、特開平3-263478号公報等に提案されている。

【0003】

上記公報に記載のコンタクト型接着剤を構成する架橋可能な反応性珪素基を有する高分子化合物は、実質架橋可能な反応性珪素基を有する(メタ)アクリレート共重合体と架橋可能な反応性珪素基を有するオキシアルキレン重合体からなるものであるが、該(メタ)アクリレート共重合体は炭素数の異なる2種の(メタ)アクリレート

と(メタ)アクリルアルコキシシラン及び/又はメルカプトアルコキシシランとの共重合体である。しかし、この架橋可能な反応性珪素基を有する高分子化合物を成分とする接着剤は、タックが発現するまでに長時間を要し、現行のゴム系コンタクト型接着剤の代替には到底なり得ない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、タック発現までの時間が短く、タック発現直後の接着強さが大きく、タックレンジが長く、貼り合わせ可能時間が長いシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤を提供することを目的とする。又、本発明は、コンタクト型接着に好適な金属、プラスチック、ゴム等幅広い非多孔質材料への密着性に優れたシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、主鎖がオキシアルキレン重合体であり、その分子内に $-RN-CO-NH-$ 結合(Rは特定置換基)と架橋可能な反応性珪素基を有するウレタン系樹脂と、上記公報に記載されているようなコンタクト型接着剤を構成する架橋可能な反応性珪素基を有する高分子化合物とを配合することで、本発明の目的を達成し得ることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、主鎖がオキシアルキレン重合体であり、その分子末端に架橋可能な反応性珪素基を、分子中に置換尿素結合を有しつつその架橋可能な反応性珪素基の20%以上が加水分解性基を3個有する架橋可能な反応性珪素基であるシリル化ウレタン系樹脂(A)と、(イ) 架橋可能な反応性珪素基を有し、分子鎖が実質的に(i) 炭素数1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位と(ii) 炭素数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とからなる共重合体、(ロ) 架橋可能な反応性珪素基を有するオキシアルキレン重合体からなる湿気硬化性樹脂(B)からなるシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤であり、その配合割合が質量比でシリル化ウレタン系樹脂(A) : 湿気硬化性樹脂(B) = 5 : 95~80 : 20であることを特徴とするシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤を要旨とする。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の各構成について詳しく説明する。

(I) 主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子末端に反応性珪素基を有し、分子中に置換尿素結合を有するシリル化ウレタン系樹脂(A)(以下、単にシリル化ウレタン系樹脂(A)ということがある。)につ

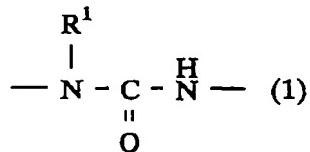
いて

3

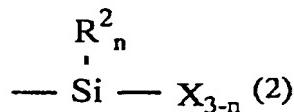
このシリル化ウレタン系樹脂(A)は、主鎖がポリオキ
シアルキレン重合体であり、その分子内に下記一般式
(1)で表わされる基及び下記一般式(2)で表される*

*基を有するウレタン系樹脂(A)である。
【化1】

(1)で表わされる基及び下記一般式(2)で表される*



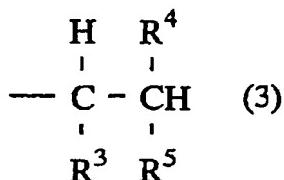
【化2】



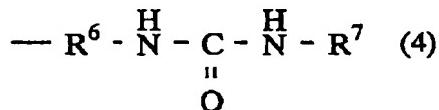
【000.8】

但し、R¹は下記一般式(3)、下記一般式(4)、
下記一般式(5)、又は下記一般式(6)で表される
基、フェニル基又は炭素数1～20個の置換若しくは非
置換の有機基を、R²は炭素数1～20個の置換若し
くは非置換の有機基を、Xは水酸基又は加水分解性基
を、nは0、1又は2を、それぞれ示す。

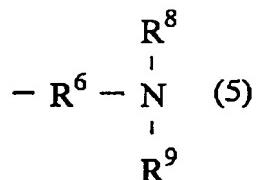
シリル化ウレタン系樹脂(A)の架橋可能な反応性珪素



【化4】



【化5】



【化6】

4

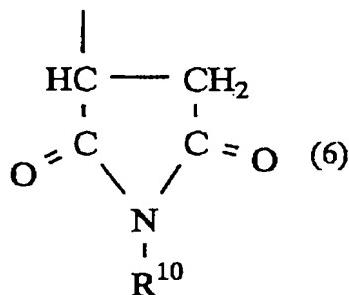
基における加水分解性基を3個有する架橋可能な反応性
珪素基の含有率は20%以上が好ましく、さらには50
%以上が好ましい。該含有率が20%未満であると、タ
ックは向上しタックレンジは長くなるが、タック発現ま
での時間が短縮される効果が十分でなく、オープンタイ
ム20分後の接着強さが十分でない。

【化3】

20

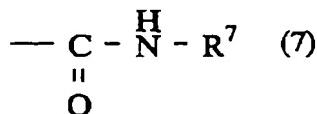
【化3】

40



【0009】

但し、 R^3 は水素原子又は $-\text{COOR}^{11}$ を、 R^4 は水素原子又はメチル基を、 R^5 は $-\text{COOR}^{12}$ 又はニトリル基を、 R^6 は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の2価の有機基を、 R^7 は分子量500以下の珪素原子を含んでも良い有機基を、 R^8 及び R^9 は上記一般式(3)又は下記一般式(7)で表され*



【0010】

上記一般式(2)におけるXの加水分解性基としては、アルコキシ基、アセトキシ基、オキシム基等が挙げられるが、特にアルコキシ基が好ましい。

シリル化ウレタン系樹脂(A)は、主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子内に水酸基、第一級アミノ基若しくは第二級アミノ基から選ばれる基を1個以上有する化合物(以下、化合物(a))ということがある。)とポリイソシアネート化合物(以下、化合物(b))ということがある。)と反応させてウレタンプレポリマーを製造し、更にウレタンプレポリマーと下記一般式(8)で表される化合物(以下、化合物(c))ということがある。)を反応させることにより製造することができる。(特許第3030020号公報に示される樹脂が含まれる。)

化合物(a)の原料となるポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下、開始剤にモノエポキシド等を反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。開始剤としては、1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物等が使用できる。

モノエポキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド等やテトラヒドロフラン等が併用できる。

【0011】

触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化合物錯体触媒、

*る基(但し、 R^7 は上記と同意義である。)を、 R^{10} はフェニル基、シクロヘキシル基又は炭素数1～20の置換又は非置換の1価の有機基をそれぞれ示し、 R^{11} 及び R^{12} は分子量500以下の有機基を、それぞれ示す。

【化7】

金属ポリフィリン触媒が挙げられる。複合金属シアン化合物錯体触媒としては、亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体、エーテル及び/又はアルコール錯体が好ましい。エーテル及び/又はアルコール錯体の組成は本質的に特公昭46-27250号公報に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)等が好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグライムが特に好ましい。アルコールとしては、例えば特開平4-145123号公報に記載されているものが使用できるが、特にtert-ブタノールが好ましい。

【0012】

上記原料ポリオキシアルキレン重合体としては、数平均分子量が500～30,000、特に2,000～20,000のものを使用するのが好ましい。

原料ポリオキシアルキレン重合体は官能基数が2以上のものが好ましく、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレン等の共重合物が挙げられる。好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は、2～6価のポリオキシプロピレンポリオール、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。

【0013】

化合物(a)は市販されており(例えば、P-200

0, P-3000 : 商品名、旭電化工業社製、PML-3005, PML-3010, PML-3012, PML-4002, PML-4010, PML-5005 : 商品名、旭硝子社製、Sumiphene 3600, Sumiphene 3700, SBU-Polyo 1031
9 : 商品名、住友バイエルウレタン社製等)、本発明ではそれらを用いることができる。又、末端に第1級アミノ基をもつポリオキシプロピレン(ジェファーミンD-230, D-400, D-2000 : 商品名、サンテクノジャパン社製)若しくは第2級アミノ基をもつポリオキシプロピレン(ジェファーミンD-230, D-400, D-2000(同上)と、 α , β -不飽和カルボニル化合物、マレイン酸ジエステル及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させる方法によつて得ることができる。)を用いることができる。

【0014】

化合物(b)としては、ジイソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物を除くポリイソシアネート化合物、その他等が挙げられる。ジイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ジイソシアネート化合物等が挙げられる。以下、それらの具体例を挙げる。

脂肪族ジイソシアネート化合物：トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-ブロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカブロエート等。

【0015】

脂環式ジイソシアネート化合物：1, 3-シクロベンテンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート等。芳香脂肪族ジイソシアネート化合物：1, 3-若しくは1, 4-キシリレンジイソシアネート又はそれらの混合物、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-若しくは1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン又はそれらの混合物等。芳香族ジイソシアネート化合物：m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネ

ート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等。

【0016】

ジイソシアネート化合物を除くポリイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

10 以下、それらの具体例を挙げる。

脂肪族ポリイソシアネート化合物：リジンエステルトリイソシアネート、1, 4, 8-トリイソシアネートオクタン、1, 6, 11-トリイソシアネートウンデカン、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアネートヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタン等。

【0017】

脂環式ポリイソシアネート化合物：1, 3, 5-トリイ

20 ソシアネートシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、3-イソシアネート-1, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、2-(3-イソシアネートプロピル)-2, 5-ジ(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2-(3-イソシアネートプロピル)-2, 6-ジ(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン等。

芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物：1, 3, 5-トリイソシアネートメチルベンゼン等。

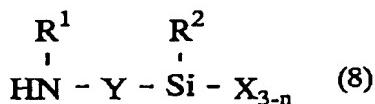
40 芳香族ポリイソシアネート化合物：トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等。

その他のポリイソシアネート化合物：フェニルジイソチオシアネート等硫黄原子を含むジイソシアネート類。

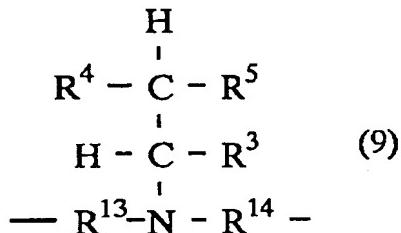
【0018】

化合物(c)は、下記一般式(8)で表される化合物である。

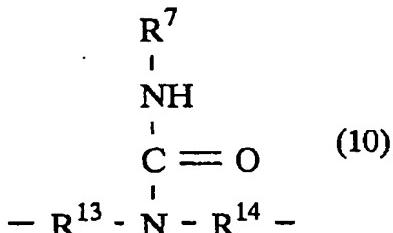
50 【化8】



但し、 R^1 、 R^2 、 X 及び n は上記の規定と同意義であり、 Y は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の2価の有機基、下記一般式(9)又は下記一般式(1) *



【化10】



但し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^7 は上記の規定と同意義であり、 R^{13} 及び R^{14} は炭素数1～10個の置換若しくは非置換の2価の有機基を示す。

【0019】

化合物(c)の具体例としては、 $\text{N}-\text{(n-ブチル)-}\gamma\text{-アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{N}-\text{(n-ブチル)-}\gamma\text{-アミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $\text{N-エチルアミノイソブチルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{N-メチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $\text{N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン等が挙げられる。

【0020】

《尚、上記一般式(8)で表される化合物(c)は、以下の(1)～(7)の方法により製造することもできる。}

(1) R^1 が上記一般式(3)で表される基、 Y が2価の有機基である化合物第一級アミノ基及び加水分解性基含有珪素基若しくは水酸基含有珪素基(好ましくは加水分解性基含有珪素基)をそれぞれ一つ持つ化合物(化合物(d))と、それと化学当量の α 、 β -不飽和カルボニル化合物(化合物(e))、マレイン酸ジエステル(化合物(f))及びアクリロニトリルから選ばれる1

種又は2種以上とを反応させる方法

【0021】

(2) R^1 が上記一般式(3)で示され、 Y が上記一般式(9)で示される化合物

第一級アミノ基、第二級アミノ基及び加水分解性基含有珪素基若しくは水酸基含有珪素基(好ましくは加水分解性基含有珪素基)をそれぞれ一つ持つ化合物(化合物(g))と、化合物(g)中の第一級アミノ基及び第二級アミノ基と化学当量の化合物(e)、化合物(f)及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させる方法

(3) R^1 が上記一般式(3)で示され、 Y が上記一般式(10)で示される化合物

化合物(g)と、化合物(g)中の第一級アミノ基と化学当量の化合物(e)、化合物(f)及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させた後、化合物(g)中の第二級アミノ基と化学当量の式 R^7NCO (R^7 は上記と同意義)で表されるモノイソシアネート化合物(化合物(h))を反応させる方法

【0022】

(4) R^1 が上記一般式(4)で示され、 Y が2価の有機基である化合物

II

化合物 (g) と、化合物 (g) 中の第一級アミノ基と化学当量の化合物 (h) とを反応させる方法

(5) R¹ が上記一般式 (5) で示され、かつ一般式

(5) 中の R⁸ 及び R⁹ が上記一般式 (3) で示され、Y が 2 倍の有機基である化合物

化合物 (g) と、化合物 (g) 中の第一級アミノ基と 2 化学当量の化合物 (e)、化合物 (f) 及びアクリロニトリルから選ばれる 1 種又は 2 種以上とを反応させる方法

【0023】

(6) R¹ が上記一般式 (5) で示され、かつ一般式

(5) 中の R⁸ が上記一般式 (3) で示され R⁹ が上記一般式 (7) で示され、Y が 2 倍の有機基である化合物

化合物 (g) と、化合物 (g) 中の第一級アミノ基と化学当量の化合物 (e)、化合物 (f) 及びアクリロニトリルから選ばれる 1 種又は 2 種以上とを反応させた後、この反応により生成した第二級アミノ基と化学当量の化合物 (h) を反応させる方法。

(7) R¹ が上記一般式 (6) で示され、Y が 2 倍の有機基である化合物

化合物 (d) と、化合物 (d) 中の第一級アミノ基と化学当量のマレイミド化合物 (化合物 (i)) とを反応させる方法。

化合物 (d) としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0024】

化合物 (e) としては、(メタ) アクリル化合物、ビニルケトン化合物、ビニルアルデヒド化合物、その他の化合物等が挙げられる。(メタ) アクリル化合物として、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、 t -ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、アミル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル

12

(メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエニル (メタ) アクリレート、ジシクロペニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ジアセトン (メタ) アクリレート、イソブトキシメチル (メタ) アクリレート、N-ビニルビロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアルデヒド、N, N-ジメチルアクリルアミド、 t -オクチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、アクリロイルモルホリン等の他、東亞合成化学工業社製の商品名：アロニックスM-102, M-111, M-114, M-117、日本化薬社製の商品名：カヤハード TC110S, R629, R644、大阪有機化学社製の商品名：ビスコート3700等が挙げられる。

【0025】

更に、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトール (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのグルシジルエーテルに (メタ) アクリレートを付加させたエポキシ (メタ) アクリレート等の多官能性化合物及び該多官能性化合物の市販品としての、三菱化学社製の商品名：ユピマーUV, SA1002, SA2007、大阪有機化学社製の商品名：ビスコート700、日本化薬社製の商品名：カヤハード R604, DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, HX-620, D-310, D-330、東亞合成化学工業社製の商品名：アロニックスM-210, M-21

5, M-315, M-325等が挙げられる。

【0026】

上記の化合物の他、アルコキシシリル基を有する γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

ビニルケトン化合物としては、ビニルアセトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン等が、ビニルアルデヒド化合物としては、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド等が、その他の化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、クロトン酸、N-メチロールアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N-t-オクチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド等が挙げられる。

【0027】

上記化合物の他、その内部に弗素原子、硫黄原子又はリン原子を含む化合物も含まれる。弗素原子を含む化合物としては、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等が、リン原子を含む化合物としては、(メタ)アクリロキシエチルフェニルアシッドホスフェート等が挙げられる。

上記化合物(e)の中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート等が好ましい。この内、速硬化性を付与するにはメチルアクリレート、エチルアクリレートが特に好ましく、柔軟性を付与するには2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレートが特に好ましい。又、化合物(e)は、1種又は2種以上使用できる。

【0028】

化合物(f)(マレイン酸ジエステル)としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシル、マレイン酸ジオクチル等が挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。これらの中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシルが好ましい。又、化合物(f)は、1種又は2種以上使用できる。

【0029】

化合物(g)としては、N- β (アミノエチル)- γ -

50

アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-3-[アミノ(ジプロピレンオキシ)]アミノプロピルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-1-1-アミノウンデシルトリメトキシシラン、この他特殊アミノシランである信越化学工業社製、商品名:KBM6063、X-12-896、KBM576、X-12-565、X-12-580、X-12-5263、KBM6123、X-12-575、X-12-562、X-12-5202、X-12-5204、KBE9703等が挙げられる。

【0030】

上記の化合物(g)の中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。

化合物(h)としては、イソシアヌ酸エチル、イソシアヌ酸n-ヘキシル、イソシアヌ酸n-ドデシル、イソシアヌ酸p-トルエンスルホニル、イソシアヌ酸n-ヘキシル、イソシアヌ酸ベンジル、イソシアヌ酸2-メトキシフェニル等の他、信越化学工業社製商品名:KBM9007(γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン)等のイソシアネートシラン等が挙げられる。

化合物(i)としては、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、ヒドロキシフェニルモノマレイミド、N-ラウレルマレイミド、ジエチルフェニルモノマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド等が挙げられる。』

【0031】

上記化合物(a)と上記化合物(b)とを反応させて、ウレタンプレポリマーとする方法は、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物を反応させてウレタンプレポリマーを製造する通常の方法に準じて行えば良い。

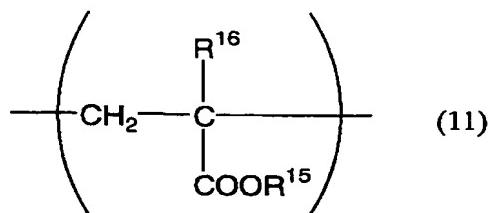
又、上記化合物(c)とウレタンプレポリマーとを反応させて、シリル化ウレタン系樹脂(A)とする方法は、50~100℃で、30分間~3時間行えばよい。

【0032】

(I I) 上記湿気硬化性樹脂(B)について

上記湿気硬化性樹脂(B)の成分である湿気硬化性共重合体(I)における(i)の単量体単位である炭素数1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位は、下記一般式(11)で表される。

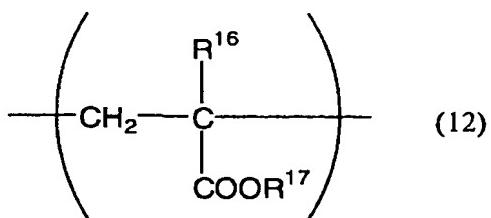
【化11】



但し、R¹⁵は炭素数1～8のアルキル基を、R¹⁶は10以上以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位は、下記一般式（12）で表される。

上記湿気硬化性樹脂（B）の成分である湿気硬化性共重合体（イ）における（i i）の単量体単位である炭素数*

【化12】



但し、R¹⁶は上記と同じ、R¹⁷は炭素数10以上のアルキル基を示す。

【0033】

上記一般式（11）中のR¹⁵としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基などの炭素数1～8、好ましくは1～4、さらに好ましくは1～2のアルキル基が挙げられる。なお、R¹⁵のアルキル基は単独でもよく、2種以上混合してもよい。

上記一般式（12）中のR¹⁷としては、たとえばラウリル基、トリドデシル基、セチル基、ステアリル基、炭素数22のアルキル基、ベヘニル基などの炭素数10以上、通常は10～30、好ましくは10～20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、R¹⁷のアルキル基はR¹⁵の場合と同様、単独でもよく、たとえば炭素数12と13の混合物のように、2種以上混合したものであってもよい。

【0034】

上記湿気硬化性共重合体（イ）の分子鎖は実質的に（i）および（i i）の単量体単位からなるが、ここでいう実質的には、湿気硬化性共重合体（イ）中に存在する（i）および（i i）の単量体単位の合計が50重量%をこえることを意味する。（i）および（i i）の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。また（i）の単量体単位と（i i）の単量体単

位の存在比は重量比で95:5～40:60が好ましく、90:10～60:40がさらに好ましい。

上記湿気硬化性共重合体（イ）に含有されていてもよい

（i）および（i i）以外の単量体単位としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸などのアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどのアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリ

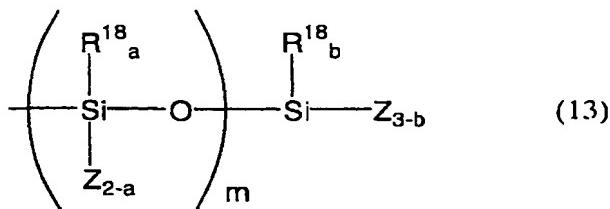
30 レートなどのエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、イミノールメタクリレート、ステレン、α-メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレンなどに基因する単量体単位が挙げられる。

上記湿気硬化性共重合体（イ）は、数平均分子量で500～100,000のものが取り扱いの容易さの点から好ましい。

40 【0035】

上記湿気硬化性共重合体（イ）におけるシロキサン結合を形成することによって架橋し得る珪素基含有官能基（反応性珪素基）はよく知られた官能基であり、室温においても架橋し得るという特徴を有する。この反応性珪素基の代表例は、下記一般式（13）で表される。

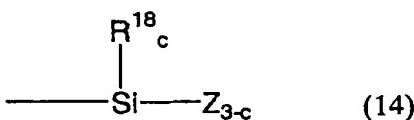
【化13】



但し、R¹⁸は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の1価の有機基またはトリオルガノシロキシ基を、Zは水酸基又は異質もしくは同種の加水分解性基を、aは0、1又は2、bは0、1、2または3でa=2かつb*

*=3にならない整数を、mは0～18の整数を示す。経済性などの点から好ましい反応性珪素基は、下記一般式(14)で表される。

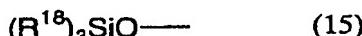
【化14】



但し、式中、R¹⁸、Zは上記に同じ、cは0、1、2の整数を示す。

【0036】

上記湿気硬化性共重合体(イ)中の反応性珪素基の個数は充分な硬化性をうる点から平均1個以上、さらには1.2個以上、とくには1.5個以上が好ましく、また見掛け上反応性珪素基1個あたりの数平均分子量が300～4000になるように存在することが好ましい。一般式(13)における加水分解性基の具体例としては、たとえばハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、アシリオキシ基、ケトキメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ※



但し、R¹⁸は上記に同じ。これらのなかではメチル基がとくに好ましい。

【0038】

本発明に用いる湿気硬化性共重合体(イ)は、ビニル重合、たとえばラジカル重合によるビニル重合により、一般式(11)および(12)で表される単位を与える单量体を通常の溶液重合法や塊重合法などにより重合させることによって得ることができる。

反応は、上記单量体および必要に応じてラジカル開始剤、あるいはn-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンなどのような連鎖移動剤を加えて、50～150℃で反応させる。溶剤は、使用してもよく、しなくてもよいが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類、酢酸エステル類などのような非反応性の溶剤を用いることが好ましい。また、架橋可能な反応性珪素基を有するオキシアルキレン重合体(ロ)の存在下で反応を行ってもよい。

【0039】

20 【化15】

※基などがあげられる。これらのうちでも加水分解性のマイルドさの点からメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が好ましい。

【0037】

また一般式(13)におけるR¹⁸の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられる。さらにR¹⁸は、下記一般式(15)で示されるトリオルガノシロキシ基であってもよい。

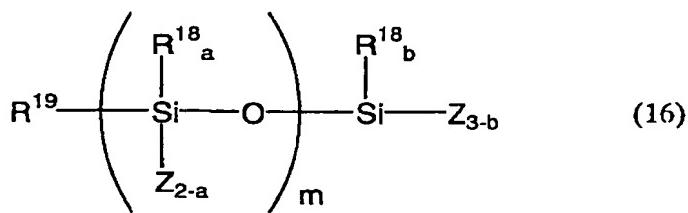
【化15】

上記湿気硬化性共重合体(イ)に反応性珪素基を導入する方法としては種々あるが、たとえば(I)重合性不飽和結合と反応性珪素基を有する化合物(たとえばCH₂=CHSi(OCH₃)₃)と、上記一般式(11)および(12)で表される単位を与える单量体に添加して共重合する方法、(II)重合性不饱和結合および反応性官能基(以下、官能基(j)とする)を有する化合物(たとえばアクリル酸)を上記一般式(11)および(12)で表される単位を与える单量体に添加して共重合させ、そののち生成した共重合体を反応性珪素基および官能基(j)と反応し得る官能基(以下、官能基(k)とする)を有する化合物(たとえばイソシアネート基と-Si(OCH₃)₃基を有する化合物)と反応させる方法などが挙げられる。

【0040】

上記重合性不饱和結合と反応性珪素基を有する化合物としては、下記一般式(16)で表される化合物が示される。

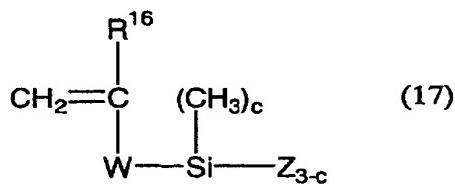
【化16】



但し、 R^{18} 、 Z 、 a 、 b 、および m は上記と同じ、 R^{19} *ものは、下記一般式(17)で表される化合物である。

R^{19} は重合性不飽和結合を有する有機残基を示す。ま 【化17】

た、一般式(16)で表される化合物のなかで好ましい*



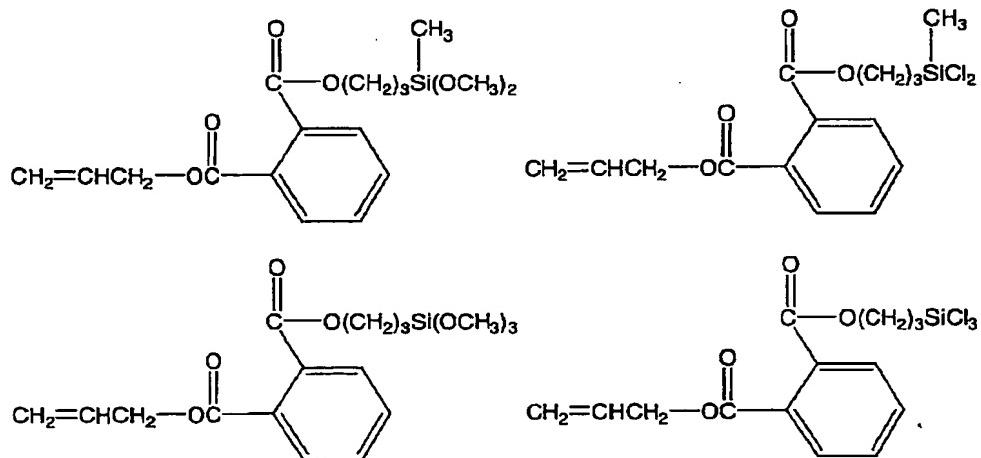
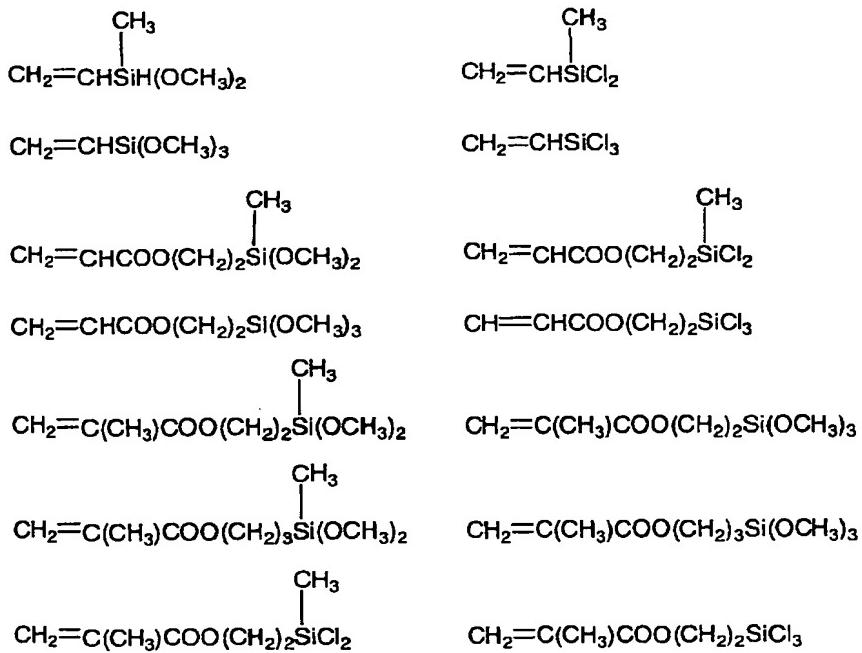
但し、 R^{16} 、 Z および c は上記と同じ、 W は $-\text{COO}$
 $\text{R}^{20}-$ (R^{20} は $-\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ などの炭素数1~6の2価のアル
 キレン基)、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}$
 $2-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{OCOCl}_5\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)$

³ 一などの2価の有機基または直接結合)を示す。

【0041】

上記一般式(16)または(17)で示される化合物の
 具体例としては、たとえば下記一般式(18)で表され
 る化合物などが挙げられる。

【化18】



【0042】

これらのシラン化合物は種々の方法により合成されるが、たとえばアセチレン、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルフタレートなどとメチルジメトキシシラン、メチルジククロロシランなどとをVII族遷移金属の触媒下で反応させることにより製造することができる。このような遷移金属錯体触媒としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケルから選ばれたVIII族遷移金属錯体化合物が有効に使

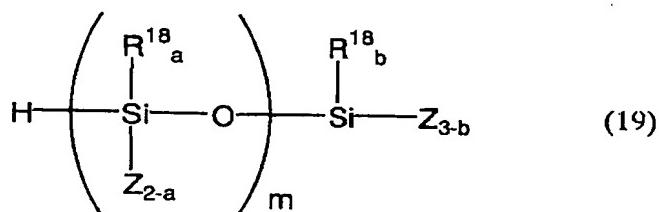
用される。とくに白金ブラック、塩化白金酸、白金アルコール化合物、白金オレフィンコンプレックス、白金アルデヒドコンプレックス、白金ケトンコンプレックスなどの白金系化合物が有効である。

【0043】

上記(I I)の方法について一例をあげて説明する。

(I I)の方法で用いる化合物中、官能基(j)および官能基(k)の例としては種々の基の組み合わせがあるが、一例として官能基(j)としてビニル基、官能基

(k) としてヒドロシリコン基 ($H-Si\equiv$) をあげることができる。官能基 (j) と官能基 (k) とはヒドロシリル化反応をおこし結合しうる。官能基 (j) としてビニル基をもち、さらに重合性不飽和結合を有する化合物としては、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、ジアリルフタレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート *10



但し、 R^{18} 、 Z 、 a 、 b 、および m は上記に同じ。

【0045】

上記一般式 (19) で示されるヒドロシラン化合物の具体例としては、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメチルシロキシジクロロシランなどのハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-ヘプタメチル-1, 1-ジメトキシテトラシロキサンなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；ピス (ジメチルケトキシメート) メチルシラン、ピス (シクロヘキシルケトキシメート) メチルシラン、ピス (ジエチルケトキシメート) トリメチルシロキシシランなどのケトキシメートシラン類；ジメチルシラン、トリメチルシロキシメチルシラン、1, 1-ジメチル-2, 2-ジメチルジシロキサンなどのハイドロシラン類；メチルトリ (イソプロペニルオキシ) シランなどのアルケニルオキシシラン類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0046】

なお、ヒドロシラン化合物を $C=C$ 結合と反応させる際に用いるヒドロシラン化合物の量は、 $C=C$ 結合に対して任意量使用すればよいが、0.5～2倍モルの使用が好ましい。ただし、これ以上のシラン量の使用を妨げるものではなく、これ以上使用しても未反応のヒドロシランとして回収されるだけである。

また、ヒドロシラン化合物を $C=C$ 結合に反応させる段階で前期VII族遷移金属錯体の触媒が必要である。このヒドロシリル化反応は、50～130℃の任意の温度で、1～10時間程度行えばよい。さらに、ヒドロシラン化合物として安価な基礎原料で高反応性のハロゲン

*クリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、ブタジエンなどをあげることができる。

【0044】

また官能基 (k) としてヒドロシリコン基をもち、さらに反応性シリコン官能基を有する化合物の代表例として、下記一般式 (19) で表されるヒドロシラン化合物が示される。

【化19】



化シラン類が容易に使用できる。

【0047】

ハロゲン化シラン類を用いた場合、得られる湿気硬化性共重合体 (イ) は、空気中に暴露すると塩化水素を発生しながら常温で速やかに硬化するが、塩化水素による刺激臭や腐食に問題があり、限定された用途にしか実用上使用できないので、さらに統いて結合しているハロゲン原子を他の加水分解性基や水酸基に変換することが好ましい。加水分解性基としては、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基などがあげられる。

30 ハロゲン原子をアルコキシ基に変換する方法としては、①メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、s-ブタノール、t-ブタノールまたはフェノールのごときアルコール類またはフェノール類、②アルコール類またはフェノール類のアルカリ金属塩、③オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルのごときオルトギ酸アルキル類などをハロゲン原子と反応させる方法などが具体的な方法として挙げられる。

【0048】

また、アシロキシ基に変換する方法としては、①酢酸、プロピオン酸、安息香酸のごときカルボン酸類、②カルボン酸類のアルカリ金属塩などをハロゲン原子と反応させる方法などが具体的な方法として挙げられる。

さらに、アミノキシ基に変換する方法としては、①N, N-ジメチルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、N, N-メチルフェニルヒドロキシルアミンまたはN-ヒドロキシピロリジンのごときヒドロキシルアミン類、②ヒドロキシルアミン類のアルカリ金属塩などをハロゲン原子と反応させる方法などが具体的な方法としてあげられる。

50 アミノ酸基に変換する方法としては、①N, N-ジメチ

25

26

ルアミン、N、N-メチルフェニルアミンおよびピロリジンのごとき1級または2級アミン類、②1級または2級アミン類のアルカリ金属塩などをハロゲン原子と反応させる方法などが具体的な方法として挙げられる。

【0049】

チオアルコキシ基に変換する方法としては、①エチルメルカプタン、チオフェノールのごときチオアルコールまたはチオフェノール類、②チオアルコールまたはチオフェノール類のアルカリ金属塩などをハロゲン原子と反応させる方法などが具体的な方法として挙げられる。

ヒドロシリル化反応によりC=C結合に導入されるシリル基に関し、ハロゲン原子のみ他の加水分解性基に変換するのではなく、他のアルコキシ基、アシロキシ基などの基も必要に応じてアミノ基、アミノキシ基などの加水分解性基や水酸基に変換することができる。

このようにヒドロシリル化反応により直接導入されるシリル基上の加水分解性基を他の加水分解性基に変換する温度は50~150°Cが適当である。また、これらの交*

*換反応は溶剤を使用しても、しなくても達成し得るが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類、酢酸エステル類などのような不活性な溶剤が適当である。

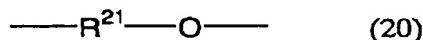
【0050】

本発明に使用される上記湿気硬化性樹脂(B)の成分である架橋可能な反応性珪素基を有するオキシアルキレン重合体(ロ)は、特公昭45-36319号、同46-12154号、同49-32673号、特開昭50-156599号、同51-73561号、同54-6096号、同55-82123号、同55-123620号、同55-125121号、同55-131022号、同55-135135号、同55-137129号の各公報などに提案されている。

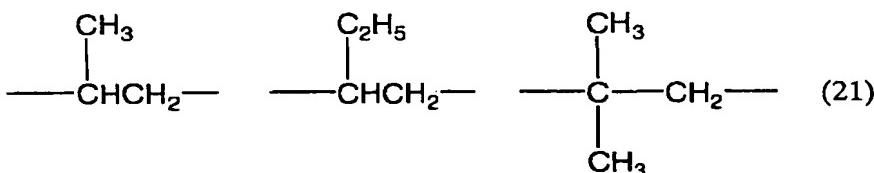
【0051】

上記オキシアルキレン重合体(ロ)の分子鎖は、本質的に下記一般式(20)で表される繰り返し単位を有するものが好ましい。

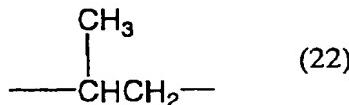
【化20】



但し、R²¹は2価の有機基を示し、その大部分が炭素数3または4の炭化水素であるとき最も好ましい。R²¹の具体例としては、下記一般式(21)で示される※



上記オキシアルキレンの分子鎖は1種だけの繰り返し単位からなっていてもよいし、2種以上の繰り返し単位よりなっていてもよいが、R²¹としてはとくに下記一般★



オキシアルキレン重合体(ロ)中の反応性珪素基は、上記と同じである。

【0052】

オキシアルキレン重合体(ロ)中の反応性シリコン官能基の個数は、充分な硬化性をうる点から平均で1個以上、さらには1.1個以上、とくには1.5個が好ましい。また反応性シリコン官能基はオキシアルキレン重合体(ロ)の分子鎖末端に存在することが好ましい。オキシアルキレン重合体(ロ)の数平均分子量は500~30000のものが好ましく、3000~15000のも

★式(22)で示される基が好ましい。

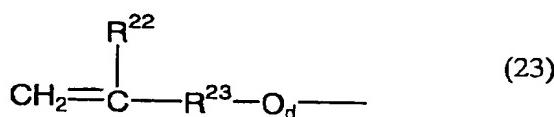
【化22】

のがさらに好ましい。オキシアルキレン重合体(ロ)は単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

【0053】

オキシアルキレン重合体(ロ)は、たとえば上記一般式(19)で表される水素化シリコン化合物と下記一般式(23)で示されるオレフィン基を有するポリエーチルとを上記白金化合物などVII族遷移金属触媒を触媒として付加反応させることにより製造したものなどが挙げられる。

【化23】



但し、R²²は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を、R²³は炭素数1～20の2価の有機基を、dは0または1の整数を示す。

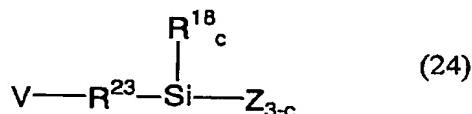
【0054】

上記以外のオキシアルキレン重合体(口)を製造する方法としては、

*①上記一般式(23)で表されるオレフィン基を有するポリオキシアルキレンのオレフィン基に、Vがメルカブト基である下記一般式(24)で表されるシリコン化合物のメルカブト基を付加反応させる方法、

【化24】

*

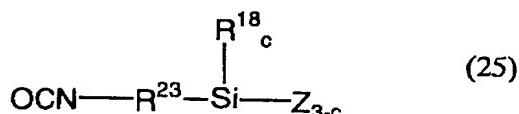


但し、Vは水酸基、カルボシキル基、メルカブト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基を示す。また、R¹⁸、R²³、Zおよびcは上記と同じである。

※【0055】

②水酸基末端ポリオキシアルキレンの水酸基に、下記一般式(25)で表される化合物を反応させる方法

※20 【化25】



但し、R¹⁸、R²³、Zおよびcは上記と同じである。

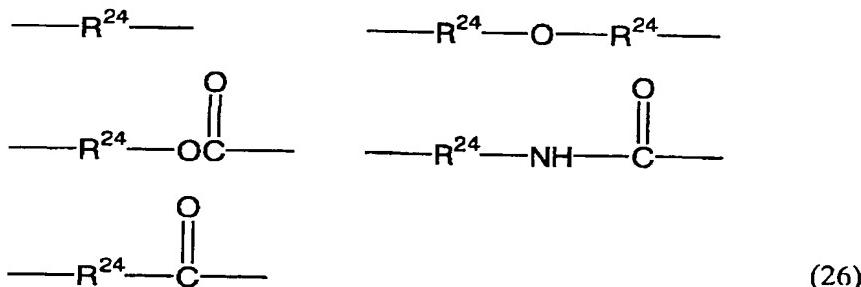
などが具体的にあげられるが、本発明ではこれら上述の方法に限定されるものではない。

【0056】

上記一般式(19)で示される水素化シリコン化合物と上記一般式(23)で示されるオレフィン基を有するポリオキシアルキレンとを反応させる方法において、それらを反応させたのち、一部または全部の乙基をさらに他★

★の加水分解性基またはヒドロキシル基に変換してもよい。たとえば乙基がハロゲン原子、水素原子の場合はアルコキシ基、アシルオキシ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基、ヒドロキシル基などに変換して使用する方が好ましい。上記一般式(23)において、R²²は水素原子または炭素数1～20の2価の有機基であるが、下記一般式(26)で表される基が好ましく、とくにメチレン基が好ましい。

【化26】



但し、R²⁴は炭素数1～10の炭化水素を示す。

【0057】

上記一般式(23)で示されるオレフィン基を有するアルキレンオキシド重合体の具体的な製造法としては、特開

昭54-6097号公報において開示されている方法、

あるいはエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどの

エポキシ化合物を重合する際に、アリルグリシジエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合することにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが例示できる。

また、上記湿気硬化性樹脂(B)は既に述べたようにサイリルMA430、サイリルMA430、サイリルMA

447及びサイリルMAX470（鐘淵化学工業社製の商品名）等として市販されており、本発明ではそれらを用いることができる。

【0058】

上記シリル化ウレタン系樹脂（A）と上記湿気硬化性樹脂（B）とを配合する際の配合割合は、重量比で、シリル化ウレタン系樹脂（A）：湿気硬化性樹脂（B）=5:95～80:20、好ましくはシリル化ウレタン系樹脂（A）：湿気硬化性樹脂（B）=20:80～60:40である。シリル化ウレタン系樹脂（A）の配合量が、シリル化ウレタン系樹脂（A）：湿気硬化性樹脂（B）=5:95より少ないと、タック発現までの時間が短縮される効果、タックを向上する効果及びタックレンジを長くする効果が十分でなく、シリル化ウレタン系樹脂（A）：湿気硬化性樹脂（B）=80:20より多いと、タック発現までの時間はさらに短縮されるが、タックを向上する効果及びタックレンジを長くする効果が失われてしまう。

本発明のシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤は、上記シリル化ウレタン系樹脂（A）及び上記湿気硬化性樹脂（B）を有効成分として含有するものであるが、これら有効成分以外に、必要に応じて硬化触媒、充填剤、各種添加剤を含むことができる。

【0059】

必要に応じて含むことができる上記硬化触媒として、有機錫化合物、金属錯体、塩基性化合物、有機燐化合物及び水（空気中の湿気）が使用できる。具体的には、有機錫化合物としては、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレート、ジブチル錫フタレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫メトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジバーサテート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイドとフタル酸ジエステルとの反応生成物、ジアルキル錫シリケート化合物、ポリ（ジアルキルスタノキサン）ジシリケート化合物、日東化成社製商品名：ネオスタンU-303、U-700及びU-700ES、三共有機合成社製商品名：SCAT-32A等が挙げられる。

【0060】

金属錯体としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタネート化合物類、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト、オクチル酸ビスマス、ビスマスバーサテート、ビスマストリス（2-エチルヘキサノエート）、ビスマストリスネオデカノエート等のカルボン酸金属塩、アルミニウムアセチルアセトナート錯体、バナジウムアセチルアセトナート錯体等の金属アセチルアセトナート錯体等が挙げられる。

塩基性化合物としては、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等の

アミノシラン類、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンザルコニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩類、三共エアログクツ社製のDABCO（登録商標）シリーズ、DABCO BLシリーズ、1,8-ジアゼビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン等の複数の窒素を含む直鎖或いは環状の第三級アミン及び第四級アンモニウム塩等が挙げられる

【0061】

有機燐化合物としては、モノメチル燐酸、ジ-n-ブチル燐酸、燐酸トリフェニル等が挙げられる。これら硬化触媒は単独で用いられてもよいが、2種以上が混合されて用いられてもよい。

該硬化触媒の配合割合は、シリコーン樹脂系コンタクト型接着剤の有効成分100質量部に対して0.01～10質量部である。

充填剤としては、フュームドシリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク、シリカ、溶融石英ガラスフィラー、有機系高分子粉体、各種パルーン等が挙げられる。

各種添加剤としては、可塑剤、添加剤、溶剤、脱水剤等を挙げることができる。上記可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、セバチン酸ジブチル等の脂肪族カルボン酸エステル等を用いることができる。

【0062】

上記添加剤としては、老化防止剤、チキソ性付与剤、紫外線吸収剤、顔料、各種タッキファイア、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ビスフェノールA型やビスフェノールF型等のエポキシ樹脂等が挙げられる。シランカップリング剤としては、特にアミノシランが好ましい。

上記溶剤としては、上記シリコーン系樹脂コンタクト型接着剤等と相容性がよく水分含有量が500ppm以下であればいずれを用いても良い。

上記脱水剤としては、生石灰、オルト珪酸エステル、無水硫酸ナトリウム、ゼオライト、メチルシリケート、エチルシリケート、各種アルキルアルコキシシラン、各種ビニルアルコキシシラン等が挙げられる。

【0063】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、表1～4の各成分の割合を示す数字の単位はgである。

シリル化ウレタン系樹脂（A）の合成例

①NH基を有する反応性アルコキシシラン（化合物(c)）の合成

表1の反応物1-A～Fの各欄に示す化合物を、窒素雰囲気下、23℃で7日間反応させてNH基を有する各反応性アルコキシシラン（反応物1-A～F）を得た。

【0064】

31

32

【表1】

表1
①NH基を有する反応性アルコキシジラン(C)の合成

	反応物1-A	反応物1-B	反応物1-C	反応物1-D	反応物1-E	反応物1-F
KBM-902 *1	163.3					
KBM-903 *2		179.3	179.3	179.3	179.3	
KBM-603 *3						222.4
メチルアクリレート	86.1	86.1				172.2
2-エチルヘキシルアクリレート			184.3			
ラウリルアクリレート				240.4		
マレイン酸ジメチル					144.1	

*1 : α-アミノプロピルメチルジメタキシジラン(信越化学工業株式会社製)

*2 : α-アミノプロピルトリメタキシジラン(信越化学工業株式会社製)

*3 : N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメタキシジラン(信越化学工業株式会社製)

【0065】

②ウレタンプレポリマー（化合物（a）と化合物（b）の反応物）の合成
 数平均分子量4,000のポリオキシプロピレンジオール（商品名：タケラックP-28、三井武田ケミカル社製）1,000gと、数平均分子量4,000の分子末端25%ポリオキシエチレン付加型ポリオキシプロピレンジオール（PML-5005、商品名：旭硝子社製）

1,000gと、スミジュールT-80（商品名：住友バイエルウレタン社製、トリレンジイソシアネート）174,2gとを反応容器に入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させてウレタンプレポリマー（反応物2-A）を得た。

数平均分子量4,000のポリオキシプロピレンジオール（商品名：タケラックP-28、三井武田ケミカル社製）2,000gと、スミジュールT-80（商品名：

33

住友バイエルウレタン社製、トリレンジイソシアネート) 174, 2 g とを反応容器に入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら 90°C で 3 時間反応させてウレタンプレポリマー(反応物 2-B)を得た。

③シリル化ウレタン系樹脂(A)の合成

表2の合成物 3-A～J の各欄に示す化合物を、窒素雰

表2(1) シリル化ウレタン樹脂(A)の合成

		合成物 3-A	合成物 3-B	合成物 3-C	合成物 3-D	合成物 3-E
②ウレタンプレポリマー	反応物 2-A	1000	1000	1000	1000	1000
	反応物 2-B					
①NH基を有する 反応性アルコキシシン	反応物 1-A (ジメタキシラン)	114.7	91.8	57.4		
	反応物 1-B (トリメタキシラン)		24.4	61.0	122.1	
	反応物 1-C (トリメタキシラン)					167.3
	反応物 1-D (トリメタキシラン)					
	反応物 1-E (トリメタキシラン)					
	DYNASYLAN 1189*1					

*1: デグサ社製商品名、N-(n-ブチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシラン

表2(2)

		合成物 3-F	合成物 3-G	合成物 3-H	合成物 3-I	合成物 3-J
②ウレタンプレポリマー	反応物 2-A	1000	1000	1000	1000	1000
	反応物 2-B					
①NH基を有する 反応性アルコキシシン	反応物 1-A (ジメタキシラン)					
	反応物 1-B (トリメタキシラン)					122.1
	反応物 1-C (トリメタキシラン)					
	反応物 1-D (トリメタキシラン)					
	反応物 1-E (トリメタキシラン)					
	DYNASYLAN 1189*1					108.3

*1: デグサ社製商品名、N-(n-ブチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシラン

【0067】

スマジュールT-80（商品名：住友バイエルウレタン社製、トリレンジイソシアネート）174.2gを反応容器に入れ、窒素雰囲気下攪拌しながら、これに反応物1-A（②ウレタンプレポリマー）の124.7gと反応物1-B（②ウレタンプレポリマー）の132.7gの混合物を3時間かけて滴下し、さらに室温で1時間反応させ反応物4-Aを得た。

次いで、数平均分子量4,000のポリオキシプロピレンジオール（商品名：タケラックP-28、三井武田ケミカル社製）1,000gと、数平均分子量4,000の分子末端25%ポリオキシエチレン付加型ポリオキシプロピレンジオール（商品名：PML-5005、旭硝子社製）1,000gと、上記反応物4-Aの431.6gとを反応容器に入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させて液状のシリル化ウレタン系樹脂（合成物3-K）を得た。

【0068】

④接着剤の調整

（実施例1～15）

シリル化ウレタン系樹脂（合成物3-A～K）と湿気硬化性樹脂（商品名：サイリルMA430、サイリルMA440、サイリルMA447及びサイリルMAX470、鐘淵化学工業社製）（「上記湿気硬化性樹脂（B）」に相当する。）とを表3に示す割合で混合した混合物1,000gに、表面処理炭酸カルシウム（商品名：白艶華CCR、白石カルシウム社製）500gを添加しプラネタリーミキサーに入れて減圧下100℃で加熱脱水した後に、さらにN-β（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-603、信越化学工業社製）60g、有機錫触媒（商品名：StannNo.918、三共有機合成社製）20gを添加混練してシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤を調整した。

【0069】

（比較例1～4）

実施例1において、ポリマー成分として表4に示す各湿気硬化性樹脂（商品名：サイリルMA430、サイリルMA440、サイリルMA447及びサイリルMAX470、鐘淵化学工業社製）1,000g単独を用いる以外は実施例1と同様にして、シリコーン樹脂系コンタクト型接着剤を調整した。

（比較例5）

実施例2において、合成物3-Dのシリル化ウレタン系樹脂に代えて、合成物3-Aのシリル化ウレタン系樹脂を用いる以外は実施例2と同様にして、シリコーン樹脂系コンタクト型接着剤を調整した。

（比較例6～7）

実施例1において、ポリマー成分として合成物3-A又は合成物3-Hのシリル化ウレタン系樹脂1,000g

単独を用いる以外は実施例1と同様にして、シリコーン樹脂系コンタクト型接着剤を調整した。

【0070】

（実施例16）、（比較例8）

実施例2又は比較例2において、表面処理炭酸カルシウム（商品名：白艶華CCR、白石カルシウム社製）500gのかわりに、前者ではヘキサメチルジシラザンで疎水処理したシリカエアロゲル（商品名：サイロホービック200、富士シリシア化学社製）5gを、後者ではメタアクリル酸エステル共重合体粉体（商品名：MR-10G、総研化学社製）5gを用いる以外は実施例2、比較例2と同様にしてシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤を調製した。

（実施例17）

実施例2において、N-β（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-603、信越化学工業社製）60gに代えて、N-β（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン40g及びγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-403、信越化学工業社製）10gを用いた以外は実施例2と同様にシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤を調整した。

【0071】

各実施例及び比較例で得られたシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤を、ステンレス鋼板（SUS304（2B）；2.5cm×10cm）の表面に160g/m²の割合で塗布して薄くのばし、温度23℃相対湿度50%の条件で、タック発現時間、タックレンジ、タック強度（タックレンジ内の最高タック強度）を下記の要領で測定し、それらの結果を表3、4に示した。

タック発現時間：指触により調べた塗布からタック発現までの時間（分）

タックレンジ：タック発現後、タックが消失するまでの時間（分）

タック強度：

○；ボンドG10（商品名：コニシ社製、溶剤型クロロブレン系コンタクト型接着剤）相当の強いタック△；ボンドG10より少し弱いタック

×；ボンドG10よりかなり弱いタック

【0072】

また、各実施例及び比較例で得られたコンタクト型接着剤を、2枚のステンレス鋼板（SUS304（2B）；2.5cm×10cm）の各々の表面に160g/m²の割合で塗布して薄くのばし、温度23℃相対湿度50%の条件で、所定の塗り置き時間（オープンタイム）をとった後、2.5cm×2.5cmの面積で貼り合わせ、エアーシリンダーブレス機を用い、0.98MPaで5秒間圧縮した後、直ちに引張りせん断接着強さ（JISK6850）を測定し、おさまり性発現時間、

貼り合わせ可能時間、オープンタイム 20 分後強度を下記の要領で調べ、それらの結果を表 3, 4 に示した。
おさまり性発現時間：上記せん断接着強さを測定した際、その接着強さが 0.1 N/mm^2 以上になる最小塗り置き時間（分）
貼り合わせ可能時間：おさまり性発現時間から上記貼り合わせ直後の上記引張りせん断接着強さが 0.1 N/m

m^2 以下になるまでの最小塗り置き時間（分）
オープンタイム 20 分後強度：オープンタイム 20 分後の引張りせん断接着強さ (N/mm^2)
【0073】
【表 3】

表3(1)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
(B)成分	サイリルMA430 *1	500				500	500	500	500	500
	サイリルMA440 *2		500			500				
	サイリルMA447 *3			500						
	サイリルMAX470 *4				500					
(A)成分	合成物3-B									
	合成物3-C									
	合成物3-D	500	500	500	500					
	合成物3-E					500				
	合成物3-F						500			
	合成物3-G							500		
	合成物3-H								500	
	合成物3-I									500
	合成物3-J									
物性	合成物3-K									
	タック発現時間(分)	10	8	8	8	12	16	14	9	8
	タックレンジ(分)	40	40	35	40	50	50	50	40	40
	タック強度	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	おさまり性発現時間(分)	11	9	9	9	14	18	16	10	9
	貼り合わせ可能時間(分)	11~30	9~28	9~25	9~30	14~40	18~45	16~40	10~25	9~28
	オープンタイム 20分後強度(N/mm ²)	0.20	0.30	0.31	0.20	0.15	0.10	0.11	0.29	0.30

*1~4：鐘淵化学工業株式会社製商品名（請求項1の温氣硬化性樹脂(B)に相当する。）

表3(2)

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
(B)成分	サイリルMA430 *1								
	サイリルMA440 *2	500	500	500	200	950	500	500	
	サイリルMA447 *3								
	サイリルMAX470 *4								
(A)成分	合成物3-B				500		50		
	合成物3-C			500					
	合成物3-D					800		500	500
	合成物3-E								
	合成物3-F								
	合成物3-G								
	合成物3-H								
	合成物3-I								
	合成物3-J	500							
物性	合成物3-K		500						
	タック発現時間(分)	10	9	12	15	6	18	8	7
	タックレンジ(分)	40	40	50	55	40	60	40	35
	タック強度	○	○	○	○	○	○	○	○
	おさまり性発現時間(分)	11	10	14	17	6	20	9	8
	貼り合わせ可能時間(分)	11~28	10~30	14~35	17~40	6~25	20~45	9~30	8~25
	オープンタイム 20分後強度(N/mm ²)	0.28	0.25	0.26	0.26	0.35	0.15	0.29	0.36

*1~4：道淵化学工業株式会社製商品名（請求項1の混気硬化性樹脂(B)に相当する。）

表4

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
(B)成分	サイリルMA430 *1	1000							
	サイリルMA440 *2		1000			500			1000
	サイリルMA447 *3			1000					
	サイリルMAX470 *4				1000				
(A)成分	合 成 物 3-A					500	1000		
	合 成 物 3-H							1000	
物性	タック発現時間(分)	30	25	22	25	23	22	5	25
	タックレンジ(分)	35	50	40	40	60	50	20	55
	タック強度	△	○	○	○	○	○	△	○
	おさまり性発現時間(分)	33	27	25	28	25	24	5	30
	貼り合わせ可能時間(分)	33~45	28~45	25~40	28~42	25~60	25~50	5~10	30~50
	オープントайム 20分後強度(N/mm ²)	0.00	0.02	0.03	0.02	0.03	0.08	0.05	0.02

*1~4：鐘淵化学工業株式会社製商品名（請求項1の湿気硬化性樹脂(B)に相当する。）

【0076】

以上の結果から、本発明のシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤は、それに対応する湿気硬化性樹脂系コンタクト型接着剤では不足していた、早いタック発現、大きいタック発現直後の接着強さ、長いタックレンジ、長い貼り合わせ可能時間を保持していることがわかる。

【0077】

【発明の効果】

本発明のシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤は、従来の湿気硬化性樹脂系コンタクト型接着剤では満たすことができなかったコンタクト型接着剤に要求される諸物性を満たすことができる。

そして、本発明のシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤は、従来の湿気硬化性樹脂系コンタクト型接着剤に代えて好適に使用できることは勿論のこと、シックハウス症対策、作業環境対策、火災防止の観点から、溶剤型ゴム

45

系コンタクト型接着剤に代えて、接着剤が屋内等の気密性の高いところで使用される分野（具体的には建築内装材の現場施工、スピーカー部品などの電気・電子用部

46

品、さらにはトンネル内のコンクリートつなぎ目部分のゴムとコンクリートの接着等）で特に有利に使用することができます。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 明寛

埼玉県さいたま市西堀5-3-35 コニシ株式会社浦和研究所内

Fターム(参考) 4J040 DF031 DF032 DJ031 DJ032 EE011 EE012 EF131 EF132 EF291 EF292

EF301 EF302 GA29 GA31 JB04 LA05 LA06 MA06 MA12 NA12

NA19 PA34

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.